

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/011929 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 283/06,
290/14

KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08041

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juli 2002 (19.07.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 36 447.4 26. Juli 2001 (26.07.2001) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AVTOMONOV,
Evgeni [RU/DE]; Mühlenweg 162, 51375 Leverkusen
(DE). KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz
10, 51373 Leverkusen (DE). VANHOORNE, Pierre
[BE/DE]; Schützenstr. 71, 40211 Düsseldorf (DE).
MEYER, Rolf-Volker [DE/DE]; Heinenbusch 6, 53804
Much (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYALKYLENE OXIDE-BASED GRAFT POLYMER

(54) Bezeichnung: PFROPFPOLYMERISATE AUF BASIS VON POLYALKYLENOXIDEN

(57) Abstract: The invention relates to graft polymers of vinylic monomers based on double bond-containing polyalkylene oxide
rubber. The invention also relates to a method for the production of said graft polymers and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Pfropfpolymerisate von vinyllischen Monomeren auf einer Grundlage aus doppel-
bindungshaltigem Polyalkylenoxidkautschuk, ein Verfahren zur Herstellung dieser Pfropfpolymerisate sowie deren Verwendung.

WO 03/011929 A1

Pfropfpolymerisate auf Basis von Polyalkylenoxiden

Die Erfindung betrifft Pfropfpolymerisate von vinylischen Monomeren auf einer
5 Grundlage aus doppelbindungshaltigem Polyalkylenoxidkautschuk, ein Verfahren zur
Herstellung dieser Pfropfpolymerisate sowie deren Verwendung.

Pfropfpolymerisate von vinylischen Monomeren auf Polydienkautschuken sind
bekannt und werden in der Praxis in großem Maßstab eingesetzt. Sie weisen wegen
10 der tiefen Glasstemperatur der Kautschukphase eine gute Tieftemperaturzähigkeit auf,
sind jedoch empfindlich gegen oxidativen Abbau, da die Hauptkette des Kautschuks
Doppelbindungen enthält.

Andererseits ist die Tieftemperaturzähigkeit von Pfropfpolymerisaten von vinyli-
15 schen Monomeren auf Kautschuken mit gesättigter Hauptkette, wie z.B. Acrylat-
kautschuken, EP(D)M oder LLDPE nicht für alle Anwendungen ausreichend, da die
Glasstemperaturen dieser Kautschuke meistens über -60°C liegen.

Weiterhin weisen Pfropfpolymerisate, in denen die Kautschukphase nicht vernetzt
20 ist, Nachteile in ihrem Eigenschaftsprofil gegenüber solchen auf, in denen die
Kautschukphase vernetzt ist. So ändern sich beispielsweise bei der Verarbeitung mit
ihrer Morphologie auch ihre Gebrauchseigenschaften.

Wünschenswert sind daher Pfropfpolymerisate von vinylischen Monomeren auf
25 vernetzbaren Kautschuken, die sowohl eine niedrige Glasstemperatur, vorzugsweise
von unter -60°C aufweisen, als auch witterungsbeständiger als solche basierend auf
Polydien-Kautschuken sind.

Pfropfpolymerisate von vinylischen Monomeren auf Epihalogenhydrin-haltigen
30 Polyalkylenoxiden sind bekannt (US-A 3,632,840, GB-A 1 352 583,

GB-A 1 358 184, US-A 3,627,839). In diesen Polymerisaten ist die Kautschukphase nicht vernetzt und die Glasstemperatur dieser Phase liegt über -50°C.

5 US-A 4,500,687 beschreibt schlagzäh modifizierte Thermoplaste auf der Basis von Styrol-haltiger Harz-Matrix und Polyalkylenoxid-Elastomeren mit niedriger Glasstemperatur (unter -60°C) als Pfropfgrundlage. Das Verfahren basiert auf der *in situ* Herstellung eines sehr hochmolekularen Polyalkylenoxid-Kautschuks in Toluol und/oder Styrol-Monomer als Lösungsmittel mit Hilfe spezieller Aluminium-haltiger Katalysatoren sowie radikalischer Pfropfpolymerisation der vinylischen Monomeren
10 auf diesen Polyalkylenoxid-Kautschuk. Ein Nachteil des in US 4,500,687 beschriebenen Verfahrens ist der Einsatz größerer Mengen Katalysator bezogen auf die Epoxide, was durch die im Polymer verbleibenden Katalysatorreste zu Störungen bei der Pfropfpolymerisation und zu schlechteren Produkteigenschaften führen kann. Außerdem liegen die Umsätze bei der Epoxidpolymerisation deutlich unter 100 %,
15 typischerweise bei 30 bis 60 %, was einen zusätzlichen Reinigungsschritt zur Entfernung der toxischen Epoxide erforderlich macht.

Es bestand daher die Aufgabe, Pfropfpolymere mit sehr guter Tieftemperaturzähigkeit und Witterungsbeständigkeit bereitzustellen, die die oben genannten Probleme
20 nicht aufweisen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Pfropfpolymerisate erhältlich durch die Polymerisation einer definierten Mischung aus vinylischen Monomeren auf spezielle Polyalkylenoxidkautschuke gelöst wird.
25

Gegenstand der Erfindung sind somit Pfropfpolymerisate erhältlich durch Polymerisation einer Mischung enthaltend

A) 40 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis
30 97 Gew.-% vinylischer Monomere und

B) 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 40 Gew.-% eines Polyalkylenoxids mit einer Glasstemperatur von unter -50°C und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 25 000 bis 10 000 000.

5 Geeignete vinylische Monomere gemäß Komponente A) sind beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, Inden, Norbornen, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Maleinimide, die am Stickstoffatom durch C_1 bis C_{18} -Alkyl- oder C_6 bis C_{10} -Arylreste substituiert sein können, (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente,
10 und Glycidylmethacrylat sowie Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugt sind Styrol, Acrylnitril sowie Mischungen hieraus.

Geeignete Polyalkylenoxid-Kautschuke gemäß Komponente B) sind insbesondere solche, erhältlich durch Umsetzung einer Mischung enthaltend

15

- I) 80 bis 99 Gew.-Teile eines oder mehrerer gesättigter Epoxide,
- II) 1 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-Teile eines oder mehrerer ungesättigter Epoxide,
- III) 0 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-Teile Epoxide mit hydrolytisch
20 vernetzbaren Gruppen sowie
- IV) 0 bis 1 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 0,5 Gew.-Teile eines oder mehrerer Diepoxide,

wobei die Summe der Komponenten I) bis IV) 100 Gew.-Teile ergibt,

25

in Gegenwart eines Multimetallcyanid-Katalysators.

Geeignete gesättigte Epoxide gemäß Komponente I) sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Epoxide von Olefinen mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B.
30 Buten-1-oxid, Buten-2-oxid, Penten-1-oxid, Penten-2-oxid, Isopropyloxiran, Hexenoxide, C_1 bis C_{18} -Alkyl-Glycidylether, Glycidylester mit 1 bis 18 Kohlen-

stoffatomen in dem Esterrest sowie Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugt ist Propylenoxid. Der Anteil von Propylenoxid an der Komponente I) beträgt dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-%.

- 5 Geeignete ungesättigte Epoxide gemäß Komponente II) sind beispielsweise Allylglycidylether, Butadienmonoepoxid, Isoprenmonoepoxid, Divinylbenzolmonoepoxid, Isopropenylphenylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat, wobei Allylglycidylether und Glycidyl(meth)acrylat bevorzugt sind.
- 10 Geeignete Epoxide mit hydrolytisch vernetzbaren Gruppen gemäß Komponente III) sind beispielsweise Epoxide mit Gruppen, wie z.B.



worin

15

R^1 und R^2 gleiche oder unterschiedliche Alkylreste mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Arylalkylreste mit 7 bis 26 C-Atomen, bevorzugt Aryl- C_1 - C_4 -Alkyl, besonder bevorzugt Benzyl oder Arylreste mit 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt C_6 - C_{10} -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl,

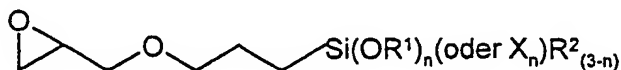
20

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

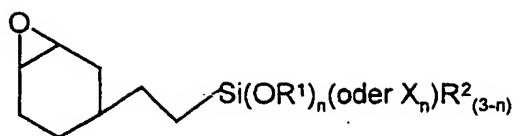
X ein Halogenid bedeuten.

25

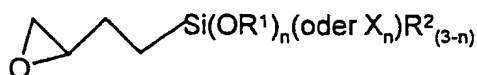
Beispiele sind die Epoxide der Formeln III-1 bis III-4



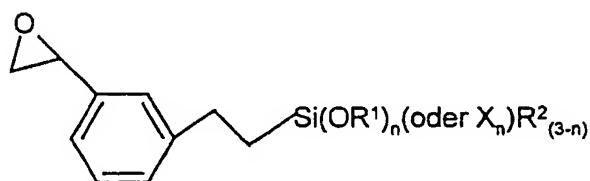
III-1



III-2



III-3



III-4

wobei X, R¹, R² und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt hiervon ist Glycidyl-(3-trimethoxysilylpropyl)ether (Formel III-1, R¹ =
Methyl, n = 3).

Weiterhin können, sofern gewünscht, zur Erhöhung der Molmasse ein oder mehrere
Diepoxide gemäß Komponente IV) zugesetzt werden. Geeignete Diepoxide gemäß
Komponente IV) sind beispielsweise Butadiendiepoxid, Isoprendiepoxid, Hexadien-
2,4-diepoxid, Divinylbenzoldiepoxid, Vinylcyclohexendiepoxid, Butandiol-1,4-
diglycidylether oder Bisphenol-A-Diglycidylether. Bevorzugt sind Vinylcyclo-
hexendiepoxid, Butan-1,4-diglycidylether und Bisphenol-A-diglycidylether.

Die geeigneten Polyalkylenoxide B) sind aus den Komponenten I) bis IV) erhältlich
durch ringöffnende Polymerisation unter Katalyse durch Multimetallcyanid-
Katalysatoren.

Geeignete Multimetallcyanid-Katalysatoren sind bekannt und beschrieben im Stand der Technik. Bevorzugt sind solche Katalysatoren, wie sie beschrieben sind in EP-A 654 302, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 und DE-A 199 20 937. Besonders bevorzugt sind Multimetallcyanid-Katalysatoren, die Zinkhexacyanokobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) oder Kobalt(II)hexacyanokobaltat(III) enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind solche, die neben einer Multimetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanokobaltat(III)) und *tert.*-Butanol noch einen Polyether mit einem zahlenmittlerem Molekulargewicht größer 500 g/mol enthalten, und die substantiell amorph sind.

Die Menge an Katalysator beträgt üblicherweise 0,0001 bis 0,05 Gew.-% bezogen auf die Epoxid-Monomere. Eine Entfernung aus dem Polymerisat ist im allgemeinen nicht erforderlich.

Die Reaktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch oder Semi-Batch Verfahren durchgeführt werden.

Die Reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C durchgeführt. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0.001 bis 20 bar durchgeführt werden. Sie kann in Substanz oder in einem oder mehreren inerten organischen Lösungsmittel, wie in Aliphaten, wie z.B. Pentan, iso-Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Isooctan, Aromaten, wie z.B. Benzol, Monochlorbenzol, Toluol, Ethylbenzol, Styrol, o-, m-, p-Xylole, Ethern, wie z.B. THF, Diethylether, *tert.*-Butylmethylether, Ketonen, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Estern, wie z.B. Ethylacetat, Methylpropionat, Alkyl(meth)acrylate, Nitrilen, wie z.B. Propionitril, n- oder iso-Butyronitril, (Meth)acrylnitril durchgeführt werden. Sofern ein Lösungsmittel eingesetzt wird, beträgt dessen Menge üblicherweise 10 bis 1000 Gew.% bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyalkylenoxids.

Die Auswahl des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches und dessen Menge richtet sich nach den optimalen Bedingungen für die anschließende Copolymerisation des Polyalkylenoxid-Kautschuks mit vinylischen Monomeren.

- 5 Der Katalysator kann vor der Reaktion präaktiviert werden, so dass die bei einer diskontinuierlichen Verfahrensweise typische Induktionsperiode von mehreren Minuten bis zu einigen Stunden nicht auftritt und die Reaktionswärme durch die Monomerdosierung kontrolliert und über das Lösungsmittel abgeführt werden kann, was die Prozesssicherheit erhöht. In solchen Fällen kann auch unter adiabatischen Be-
- 10 dingungen gearbeitet werden.

- Zur Präaktivierung des Katalysator-Systems eignen sich Epoxide, wie z.B. Propylenoxid, 1-Butenoxid, 1-Pentenoxid, 1-Hexenoxid, wobei die höher siedenden Epoxide wie 1-Hexenoxid bevorzugt sind. Die Präaktivierung kann gegebenenfalls in Gegen-
- 15 wart eines Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches erfolgen.

- Geeignete Polyalkylenoxide B) weisen zahlenmittlere Molgewichte (\bar{M}_n) von 25.000 bis 10.000.000 g/mol, besonders bevorzugt von 30.000 bis 1.000.000 g/mol, besonders bevorzugt von 40.000 bis 100.000, und eine Uneinheitlichkeit \bar{M}_w/\bar{M}_n-1 von
- 20 0,5 bis 10, bevorzugt von 0,5 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4,5 auf, wobei der Glasübergang des kautschukartigen Polymers unter -50°C , bevorzugt unter -60°C , liegt.

- Die Polyalkylenoxide können über ihre Hydroxygruppen, z.B. mit Di- und Polyisocyanaten oder Di- und Polyanhydriden, unter Vergrößerung der Molmasse umgesetzt werden.
- 25

- Als Di- bzw. Polyisocyanate kommen aliphatische, cycloaliphatische, arylaliphatische, aromatische und heterocyclische Di- bzw. Polyisocyanate in Frage, wie sie in
- 30 *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, B. 75, S. 562, 1949 beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



worin

5 m eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20, vorzugsweise 6 bis 10
C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vor-
zugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit
10 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen, oder einen arylaliphatischen
Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen

bedeuten.

15 Bevorzugt sind Di- bzw. Polyisocyanate, wie sie in DE-A 28 32 253 beschrieben
werden. Besonders bevorzugt eingesetzt werden in der Regel die technisch leicht zu-
gänglichen Di- bzw. Polyisocyanate, z.B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie be-
liebige Gemische dieser Isomeren („TDI“), Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate,
die durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung her-
20 gestellt werden („rohes MDI“), Hexamethylendiisocyanat („HDI“) und Carbodiimid-
gruppen, Urethangruppen, Allophatgruppen, Isocyanoratgruppen, Harnstoffgruppen
oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate („modifizierte Polyisocyanate“).

Insbesondere bevorzugt sind solche Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-
25 Toluylendiisocyanat ableiten.

Weiterhin kann eine Kettenverlängerung durch Umsetzung mit Di- bzw. Polyan-
hydriden erzielt werden, wobei Polymaleinsäureanhydride bevorzugt sind.

30 Über die vorhandenen Doppelbindungen können die Polyalkylenoxide B) durch
radikalische Reaktionen polymerisiert oder verzweigt werden.

Der Polyalkylenoxidkautschuk B) kann bis zu einem Anteil von 50 Gew.-% durch andere Kautschuke, beispielsweise durch Polydien-(z.B. Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren, Nitrilkautschuke, hydrierte Nitrilkautschuke), Ethylen-Alken- (EPM, LLDPE), Ethylen-Alken-Dien- (EPDM), Silicon-, Acrylat-Kautschuke ersetzt werden.

Die Polymerisation der Mischung von A) und B) kann in Substanz, in Lösung oder in Suspension in Wasser und in kontinuierlichen sowie diskontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Komponente B) kann auch vorher in Wasser dispergiert und anschließend in einer Emulsionspolymerisation mit den Monomeren A) weiter umgesetzt werden.

Die Komponente B) kann in einem der Monomere A) bzw. in einem Monomergemisch gelöst vorgelegt werden. Ebenfalls kann die Komponente B) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Ethylacetat, Methylpropionat, gelöst und mit den vinylischen Monomeren der Komponente A) in Kontakt gebracht werden. Die vinylischen Monomere können in diesem Fall auch in dem Fachmann bekannter Weise während der Copolymerisation zudosiert werden.

Bei der Polymerisation wird die Komponente B) vernetzt und mit den vinylischen Monomeren der Komponente A) bepfropft.

Die Polymerisation wird radikalisch ausgelöst. Man verwendet bevorzugt bei niedrigen Temperaturen zerfallende, pfropfaktive Radikalinitiatoren, insbesondere Peroxide wie Peroxoester, Peroxocarbonate, Peroxodiester, Peroxodicarbonate, Diacylperoxide, Perketale, Dialkylperoxide und/oder Azo-Verbindungen bzw. Mischungen heraus. Beispiele sind u.a. *tert.*-Butylperpivalat, -peroctoat, -perbenzoat, -perneodecanoat, *tert.*-Butyl-2-Ethylhexylpercarbonat, Dibenzoylperoxid oder

Dicumylperoxid. Die Initiatoren werden in Mengen von 0,01 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Komponente A) eingesetzt.

Die Komponente B) kann aber auch unter Scherung und gegebenenfalls unter Einsatz von dem Fachmann bekannten Dispergiermitteln bzw. Emulgatoren in Wasser dispergiert und in Dispersion bzw. Emulsion mit den Monomeren der Komponente A) umgesetzt werden. Die für diese Reaktionsführung geeigneten Initiatoren sind, abgesehen von organischen Radikalbildnern, Redoxinitiator-Systeme bestehend in der Regel aus einem organischen oder anorganischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, sowie gegebenenfalls zusätzlich Schwermetallionen.

Beispiele geeigneter organischer Oxidationsmittel sind Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. Als anorganische Oxidationsmittel sind beispielsweise anorganische Peroxodisulfate wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat und auch H_2O_2 geeignet.

Geeignete Reduktionsmittel sind wasserlösliche Verbindungen wie beispielsweise Salze der Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure und deren Salze, Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z.B. Glucose oder Dextrose), Eisen(II)salze wie z.B. $FeSO_4$, Zinn(II)-salze wie z.B. $SnCl_2$, Titan(III)-salze wie z.B. $Ti_2(SO_4)_3$.

Die Reaktionstemperatur kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie beträgt üblicherweise 25 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 170°C, besonders bevorzugt 70 bis 160°C und kann auch während der Polymerisation verändert werden.

In einem Masse- oder Lösungs-Prozess polymerisiert man das Gemisch enthaltend die Komponenten A) und B) mindestens bis die Phaseninversion erreicht ist, vorzugsweise bis der Umsatz der Monomere der Komponente A) Werte von 30 bis 100 %, bevorzugt von 50 bis 95 % erreicht hat. Unter Phaseninversion wird der

Vorgang verstanden, daß die Kautschukphase von der äußeren zusammenhängenden in die innere zerteilte Phase übergeht und entsprechend die andere Phase von der inneren zerteilten in die äußere zusammenhängende Phase. Nach der Phaseninversion kann man das in Substanz oder in Lösung erhaltene Polymerisat in Wasser suspendieren und die Reaktion in Suspension fortsetzen.

Während der Polymerisation und vor der Verarbeitung können übliche Zusatzmittel wie Molekulargewichtsregler wie beispielsweise Mercaptane, Allyl-Verbindungen, dimere α -Methylstyrole, Terpinolen, sowie Farbstoffe, Antioxidantien, Gleitmittel wie z.B. Kohlenwasserstofföle, Stabilisatoren etc. zugesetzt werden.

Lösungsmittel, Restmonomere und weitere flüchtige Bestandteile (Oligomere, Molekulargewichtsregler) können nach Erreichen von Monomerumsätzen von 50 bis maximal 98 % mit herkömmlichen Techniken, z.B. auf Wärmeaustauschverdampfern, Schneckenverdampfern, Strangverdampfern, Dünnschicht- oder Dünnschichtverdampfern entfernt werden.

Die nach dem Emulsionsverfahren hergestellten Pfpfpolymere können durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder durch Zusatz von Salzen und/oder Säuren, Waschen der Fällprodukte und Trocknung des Pulvers aufgearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Pfpfpolymere können mit anderen Polymeren zu Blends verarbeitet werden.

Geeignete Blendpartner sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der vinylischen (Co)Polymere, Polycarbonate, Polyester, Polyestercarbonate und Polyamide.

Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymere sowie deren Blends zeichnen sich durch eine gute Tieftemperaturzähigkeit und verbesserte Beständigkeit gegen thermische Alterung und Bewitterung aus.

Sie sind geeignet zur Herstellung von Formkörpern oder Halbzeugen durch Spritzguss oder Extrusion.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiele

Die Ausgangschemikalien Zinkchlorid, Kaliumhexacyanokobaltat, tert.-Butanol, Polypropylenglykol ($\bar{M}_n = 1\,000$), Allylglycidylether, Propylenoxid, MDI (4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat) wurden von der Fa. Aldrich (Taufkirchen, DE),
5 1-Hexenoxid, Cholsäure-Na-Salz und Polyethylenglykol ($\bar{M}_n = 1\,000$) von der Fa. Fluka (Taufkirchen, DE) gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Werte für \bar{M}_n und \bar{M}_w wurden ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran (THF) bei 25°C mit Polystyrol-Eichung.

10

Beispiel 1

Copolymerisation von Styrol und Acrylnitril mit Polypropylenoxid-co-Allylglycidylether

15 a) Aktivierung des Multimetallcyanid-Katalysators

20 mg eines Multimetallcyanid-Katalysators, hergestellt nach Beispiel A aus DE 199 20 937, werden mittels eines Ultraschall-Bads unter Argon innerhalb von 15 Min. in 40 ml Toluol suspendiert. Dazu gibt man 0,3 g Polyethylenglykol-Starter
20 (\bar{M}_n ca. 1000 g/Mol, Aldrich), 4 g 1-Hexenoxid (Aldrich) und rührt 3 Stunden bei 110°C.

b) Copolymerisation von Propylenoxid mit Allylglycidylether unter Multimetallcyanid-Katalyse

25

1000 ml Toluol und 26,4 ml Katalysatorlösung aus oben beschriebenem Beispiel a) (enthaltend 13 mg des Multimetallcyanid-Katalysators) werden in einem 2 l Reaktor vorgelegt und auf 110°C gebracht. Dazu dosiert man unter starkem Rühren (150 UpM) innerhalb 3,5 Stunden 480 g Monomermischung, bestehend aus 448 g
30 Propylenoxid (Aldrich) und 32 g Allylglycidylether (Aldrich). Nach vollständiger Zu-

gabe von Monomeren wird die Reaktionsmischung weitere 1,5 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Es wird eine leicht trübe, viskose Lösung erhalten. Der Monomerumsatz beträgt nach 5 Stunden 100 %. Das Lösungsmittel wird vom kautschukartigen Polymer im Vakuum bei 50°C entfernt.

Von dem erhaltenen Polymer werden folgende Daten erhalten:

$\bar{M}_n = 50\,000 \text{ g/Mol}$

10 $T_g = -70^\circ\text{C}$, (DSC, völlig amorphes Produkt)

c) Copolymerisation von Styrol und Acrylnitril mit Polypropylenoxid-co-Allylglycidylether

15 117 g des in Beispiel 1b beschriebenen Polymers werden bei 80°C in 274 g Toluol gelöst und in einem 2 L Druckreaktor vorgelegt. Man heizt die erhaltene Lösung auf 135°C und stellt die Rührgeschwindigkeit auf 35 UpM. Man dosiert parallel und gleichlaufend eine Lösung, bestehend aus 389 g Styrol und 138 g Acrylnitril, und eine Lösung, bestehend aus 83 g Toluol und 1,37 g tert.-Butylperoxo-(2-ethylhexyl)-
20 carbonat, innerhalb von 85 Min. Danach wird die Temperatur auf 165°C erhöht und zu der Reaktionsmischung wird eine Lösung, bestehend aus 83 g Toluol und 0,53 g Di-tert.-butylperoxid schnell zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weitere 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung abgekühlt und bei ca. 100°C mit 389 g Styrol und 138 g Acrylnitril
25 (Monomergemisch als Lösemittel) verdünnt. Der Umsatz beträgt 97 % bezogen auf die ursprünglich vorgelegten Monomere. Die Aufarbeitung erfolgt auf einer 32 mm Zweiwellengleichdrallschnecke.

Die Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (a_k^{RT}) wird an 80 x 10 x 4 mm
30 Prüfstäben, verarbeitet bei 240°C, nach ISO 180/1A bestimmt und beträgt 14 kJ/m².

d) Copolymerisation von Styrol und Acrylnitril mit Polypropylenoxid-co-Allyl-glycidylether

130 g des in Beispiel 1b beschriebenen Polymers werden bei 80°C in 200 g Toluol,
5 195 g Styrol und 69 g Acrylnitril gelöst und in einem 2 L Druckreaktor vorgelegt.
Hinzu gibt man 0,26 n-Dodecylmercaptan (Aldrich) und 1,3 g Irganox 1076
(Ciba Spezialitäten-Chemie), heizt die erhaltene Lösung auf 120°C und stellt die
Rührgeschwindigkeit auf 20 UpM

10 Man dosiert innerhalb von 60 Min. eine Lösung, bestehend aus 100 g Toluol und
0,8 g tert.-Butylperoctoat, und danach gleichlaufend eine Lösung, bestehend aus
195 g Styrol und 69 g Acrylnitril, und eine Lösung, bestehend aus 100 g Toluol und
0,5 g tert.-Butylperoctoat, innerhalb von 60 Min. Danach wird die Temperatur auf
140°C erhöht und zu der Reaktionsmischung wird eine Lösung, bestehend aus 100 g
15 Toluol und 0,4 g Dicumylperoxid schnell zugegeben. Die Reaktionsmischung wird
weitere 60 Min. bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktions-
mischung abgekühlt und bei ca. 100°C mit 389 g Styrol und 138 g Acrylnitril
(Monomergemisch als Lösemittel, bei einem industriellen Prozess bevorzugt) ver-
dünnt. Der Umsatz beträgt 90 % bezogen auf die ursprünglich vorgelegten Mono-
20 mere. Die Aufarbeitung erfolgt auf einer 32 mm Zweiwellengleichdrallschnecke.

Die Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (a_k^{RT}) wird an 80 x 10 x 4 mm Prüf-
stäben, verarbeitet bei 240°C, nach ISO 180/1A bestimmt und beträgt 25 kJ/m².

25 Eine Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahme (Figur 1) zeigt die Morpho-
logie des erhaltenen Pfropfpolymeren.

Patentansprüche

1. Pffropfpolymerisate erhältlich durch Polymerisation einer Mischung ent-
haltend
- 5
- A) 40 bis 99 Gew.-% vinyli-scher Monomere und
- B) 1 bis 60 Gew.-% eines doppelbindungshaltigen Polyalkylenoxid-
kautschuks mit einer Glas-temperatur von unter -50°C und einem
10 zahlenmittleren Molekulargewicht von 25 000 bis 10 000 000.
2. Pffropfpolymerisate gemäß Anspruch 1, wobei Komponente A) ausgewählt ist
aus Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, Inden, Norbornen,
Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid,
15 Maleinimide, die am Stickstoffatom durch C₁ bis C₁₈-Alkyl- oder C₆ bis C₁₀-
Arylreste substituiert sein können, (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-
Atomen in der Alkoholkomponente, und Glycidylmethacrylat sowie
Mischungen dieser Verbindungen.
- 20 3. Pffropfpolymerisate gemäß Anspruch 1, wobei Komponente A) ausgewählt ist
aus Styrol, Acrylnitril sowie Mischungen dieser Verbindungen.
4. Pffropfpolymerisate gemäß Anspruch 1, wobei Komponente B) erhältlich ist
durch Umsetzung einer Mischung enthaltend
- 25
- I) 80 bis 99 Gew.-Teile eines oder mehrerer gesättigter Epoxide,
II) 1 bis 20 Gew.-Teile eines oder mehrerer ungesättigter Epoxide,
III) 0 bis 10 Gew.-Teile Epoxide mit hydrolytisch vernetzbaren Gruppen
sowie
- 30 IV) 0 bis 1 Gew.-Teile eines oder mehrerer Diepoxide,

in Gegenwart eines Multimetallcyanid-Katalysators.

wobei die Summe der Komponenten I) bis IV) 100 Gew.-Teile ergibt.

- 5 5. Pfropfpolymerisate gemäß Anspruch 1 und 4, wobei der Multimetall-Katalysator tert.-Butanol enthält.
6. Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten gemäß Anspruch 1, bei
eine Mischung enthaltend
- 10 A) 40 bis 99 Gew.-Teile vinylische Monomere und
B) 1 bis 60 Gew.-Teile eines Polyalkylenoxids mit einer Glas-temperatur
von unter -50°C und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von
25 000 bis 10 000 000
- 15 radikalisch polymerisiert wird.
7. Verwendung von Pfropfpolymerisaten gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von
Formkörpern.
- 20 8. Formkörper erhältlich aus Pfropfpolymerisaten gemäß Anspruch 1.

- 1/1 -

Fig. 1



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F283/06 C08F290/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 354 454 A (SOLVAY) 5 June 1974 (1974-06-05) claims 1-15	1-3, 6-8
A	EP 0 897 941 A (DAISOW CO LTD) 24 February 1999 (1999-02-24) page 10, line 7 -page 11, line 5	1
A	EP 0 312 160 A (ENIRICERCH SPA) 19 April 1989 (1989-04-19) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2002

Date of mailing of the international search report

25/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08041

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1354454	A	05-06-1974	BE 787302 A1	08-02-1973
			DE 2240310 A1	01-03-1973
			ES 405940 A1	16-09-1975
			FR 2150147 A5	30-03-1973
			IT 963330 B	10-01-1974
			JP 48029893 A	20-04-1973
			LU 63745 A1	19-02-1973
			NL 7211015 A	21-02-1973
			LU 65169 A1	22-10-1973
EP 0897941	A	24-02-1999	AU 2651097 A	26-11-1997
			EP 0897941 A1	24-02-1999
			JP 3215436 B2	09-10-2001
			US 6239204 B1	29-05-2001
			CN 1215416 A	28-04-1999
			WO 9742251 A1	13-11-1997
			TW 430686 B	21-04-2001
EP 0312160	A	19-04-1989	IT 1222929 B	12-09-1990
			AT 85164 T	15-02-1993
			DE 3877889 D1	11-03-1993
			DE 3877889 T2	01-07-1993
			EP 0312160 A2	19-04-1989
			ES 2053711 T3	01-08-1994
			GR 3007074 T3	30-07-1993
			JP 1135856 A	29-05-1989
			JP 2699280 B2	19-01-1998
			US 4886716 A	12-12-1989

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08041

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F283/06 C08F290/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 354 454 A (SOLVAY) 5. Juni 1974 (1974-06-05) Ansprüche 1-15	1-3, 6-8
A	EP 0 897 941 A (DAISOW CO LTD) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Seite 10, Zeile 7 -Seite 11, Zeile 5	1
A	EP 0 312 160 A (ENIRICERCH SPA) 19. April 1989 (1989-04-19) Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. November 2002

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

25/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/08041

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1354454 A	05-06-1974	BE 787302 A1	08-02-1973
		DE 2240310 A1	01-03-1973
		ES 405940 A1	16-09-1975
		FR 2150147 A5	30-03-1973
		IT 963330 B	10-01-1974
		JP 48029893 A	20-04-1973
		LU 63745 A1	19-02-1973
		NL 7211015 A	21-02-1973
		LU 65169 A1	22-10-1973
EP 0897941 A	24-02-1999	AU 2651097 A	26-11-1997
		EP 0897941 A1	24-02-1999
		JP 3215436 B2	09-10-2001
		US 6239204 B1	29-05-2001
		CN 1215416 A	28-04-1999
		WO 9742251 A1	13-11-1997
		TW 430686 B	21-04-2001
EP 0312160 A	19-04-1989	IT 1222929 B	12-09-1990
		AT 85164 T	15-02-1993
		DE 3877889 D1	11-03-1993
		DE 3877889 T2	01-07-1993
		EP 0312160 A2	19-04-1989
		ES 2053711 T3	01-08-1994
		GR 3007074 T3	30-07-1993
		JP 1135856 A	29-05-1989
		JP 2699280 B2	19-01-1998
		US 4886716 A	12-12-1989

BEST AVAILABLE COPY